

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-145638

(43)Date of publication of application : 27.05.1994

(51)Int.Cl.

C09J179/08  
C08G 73/10

(21)Application number : 04-295046

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 04.11.1992

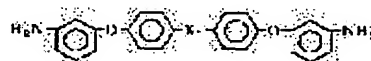
(72)Inventor : MATSUYAMA AKIO  
KOUGO OSAMU  
OTA MASAHIRO

## (54) HEAT-RESISTANT ADHESIVE

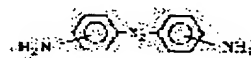
## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a heat-resistant adhesive comprising a specific polyamic acid and a specific bismaleimide compound in a specified ratio, excellent in tensile shear adhesive strength and T shape release adhesive strength, and useful for polyimide films, etc.

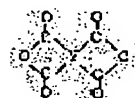
CONSTITUTION: This adhesive comprises (A) 100 pts.wt. of a polyamic acid obtained by polymerizing (i) 10-50mol.% of an aromatic diamine compound of formula I (X1 is direct bond, 1-10C divalent hydrocarbon, hexafluorinated isopropylidene, etc.,) and (ii) 50-90mol.% of an aromatic diamine of formula II (X2 is direct bond, 1-10C divalent hydrocarbon, etc.,) with (iii) a tetracarboxylic acid dianhydride of formula III (Y is tetravalent group) and (B) 0.1-5 pts.wt. of a bismaleimide compound of formula IV [R is m-phenylene, group of formula V (Z is direct, 1-10C divalent hydrocarbon, etc.,)].



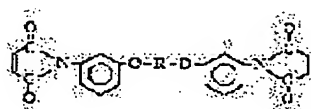
I



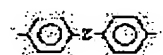
II



III



IV



V

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3034137

[Date of registration] 18.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-145638

(43) 公開日 平成6年(1994)5月27日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 179/08	J G E	9285-4 J		
C 0 8 G 73/10	N T F	9285-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-295046

(22) 出願日 平成4年(1992)11月4日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 松山 彰雄

福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 高後 修

福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 太田 正博

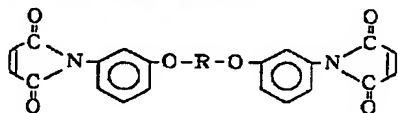
福岡県大牟田市浅牟田町30 三井東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 耐熱性接着剤

(57) 【要約】

【目的】 新規な耐熱性接着剤の創製。

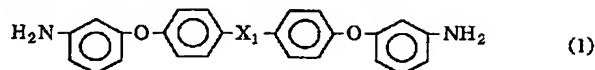
【構成】 二種のジアミンから誘導される特定の混合ポリアミド酸100重量部と下記式



で表されるビスマレイミド化合物0.1重量部以上5重量部未満よりなる耐熱性接着剤。

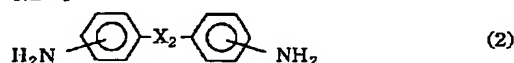
【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジアミン化合物として一般式(1) (化\*) 【化1】



〔式中、X<sub>1</sub>は直結、炭素数1ないし10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。〕で表される芳香族ジアミン化合物(A) 10~5

0モル%及び一般式(2) (化2)



〔式中、X<sub>2</sub>は直結、炭素数1ないし10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。〕で表される芳香族ジアミン化合物(B) 50~9※20

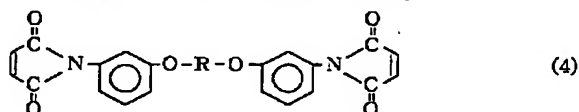
※0モル%を一般式(3) (化3)

【化3】



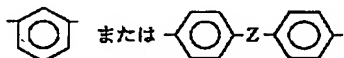
〔式中、Yは炭素数2以上の脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族が直接又は架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基から成る群より選ばれた4価の基を示す。〕で表されるテトラカルボン酸二無水物と有機溶媒中で重合させて得られるポリアミド酸100重量部と一般式(4) (化4)

【化4】



〔式中、Rは

【化5】



よりなる2価の基を表し、Zは直結または炭素数1~10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。〕で表されるビスマレイミド化合物0.1重量部以上5重量部未満よりなる耐熱性接着剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は耐熱性接着剤に関するものであり、特に強力な接着力と耐熱性に極めて優れた接着剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、各種の有機合成高分子からなる接着剤が知られており、これらのうちで耐熱性の優れたものとしては、ポリベンズイミダゾール系、ポリイミド系等の接着剤が開発されている。特に耐熱性フィルムであるポリイミド系フィルム用の接着剤としては、前記の接着剤以外にもフッ素系樹脂、ポリアミドイミド、シリコン、エポキシノボラック、エポキシアクリル、ニトリルゴムフェノールまたはポリエステル系等の接着剤が開

発されているが、これらも耐熱性の面で満足のものには接着力が劣り、逆に接着力の優れているものは耐熱性に劣るなど十分に満足できるものではない。耐熱性の接着剤として、耐熱性および接着力ともに優れているものは、D. J. Progarらによって開発されたポリイミド接着剤(米国特許第4,065,345号)、及び本発明者らが開発したポリイミド接着剤(特開昭61-143477号、143478号、291669号、291670号等)が知られている。これらは、常温及び高温での接着物の引張り剪断接着強度には優れているものがあるが、剥離接着強度については満足できるものではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、高温で使用しても、使用中、使用後において接着物の引張り剪断強度のみならず、剥離接着強度においても低下しない耐熱性と、より強力な接着力を有する新規な耐熱性接着剤を得ることにある。

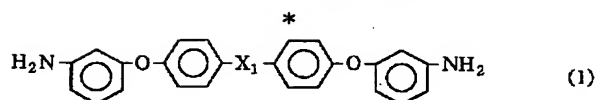
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を行い、特定の構造のポリアミド酸に特定のビスマレイミド化合物を配合することにより、強力な接着力を有する耐熱性接着剤を得ることができる事を見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の耐熱性接着剤は、ジアミン化合物として一般式

(1) (化6)

【0005】

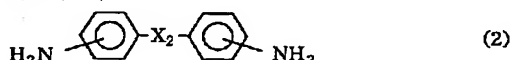
\*【化6】



【0006】〔式中、X<sub>1</sub>は直結、炭素数1ないし10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。〕で表される芳香族ジアミン化合物 (A) 10~50モル%及び一般式(2) (化7)

【0007】

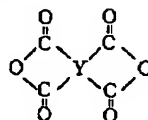
【化7】



【0008】〔式中、X<sub>2</sub>は直結、炭素数1ないし10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。〕で表される芳香族ジアミン化合物 (B) 50~90モル%を一般式(3) (化8)

※【0009】

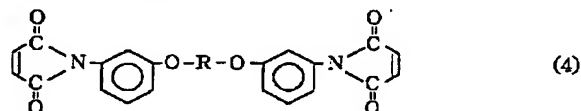
【化8】



【0010】〔式中、Yは炭素数2以上の脂肪族基、環式脂肪族基、単環式芳香族基、縮合多環式芳香族基、芳香族が直接又は架橋員により相互に連結された非縮合多環式芳香族基から成る群より選ばれた4価の基を示す。〕で表されるテトラカルボン酸二無水物と有機溶媒中で重合させて得られるポリアミド酸100重量部と一般式(4) (化9)

【0011】

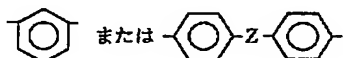
【化9】



【0012】〔式中、Rは

【0013】

【化10】



よりなる2価の基を表し、Zは直結または炭素数1~10の2価の炭化水素基、六フッ素化されたイソプロピリデン基、カルボニル基、チオ基、スルフィニル基、スルホキシド基、スルホニル基又はオキシドから成る群より選ばれた基を示す。〕で表されるビスマレイミド化合物0.1重量部以上5重量部未満よりなる耐熱性接着剤である。

【0014】本発明の耐熱性接着剤の原料として使用する一般式(1) (化6)で示されるジアミン化合物(A)としては、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕メタン、1,1-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、1,2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エタン、2,2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕プロパン、2,2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ブタン、2,2-ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕-1,1,1,3,3,3-ヘキサフル

オロプロパン、4,4'-ビス〔3-アミノフェノキシ〕ビフェニル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕ケトン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルフィド、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホキシド、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル等が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0015】また、一般式(2) (化7)で示されるジアミン化合物(B)としては、例えば、2,3-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテルに代表されるジアミノジフェニルエーテル類、ビス〔3-アミノフェニル〕スルフィド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルフィド、ビス〔4-アミノフェニル〕スルフィドに代表されるジアミノジフェニルスルフィド類、ビス〔3-アミノフェニル〕スルホキシド、(3-アミノフェニル)(4-アミノフェニル)スルホキシド、ビス〔4-アミノフェニル〕スルホキシドに代表されるジアミノジフェニルスルホキシド類、ビス〔3-アミノフェニル〕スルホン、(3-アミノフェニル)(4-

5

ーアミノフェニル) スルホン、ビス(4-アミノフェニル) スルホンに代表されるジアミノジフェニルスルホン類、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノンに代表されるジアミノベンゾフェノン類、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタンに代表されるジアミノジフェニルアルカン類、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンに代表されるジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン類、さらに2, 3-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジアミノビフェニル、3, 4'-ジアミノビフェニルに代表されるジアミノビフェニル類が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0016】さらに本発明の一般式(3)(化8)で示されるテトラカルボン酸二無水物としては、例えばエタンテトラカルボン酸二無水物、ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、4, 4'-(p-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、4, 4'-(m-フェニレンジオキシ)ジフタル酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、1, 2, 3, 4-ベンゼンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-アントラセンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 7, 8-フェナントレンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられ、これらは単独または2種以上を混合して用いられる。

6

【0017】本発明においてはポリアミド酸溶液中あるいは得られたポリアミド酸粉体中にポリアミド酸が脱水閉環することにより得られるポリイミドが一部含まれていても、本発明の効果が阻害されない範囲であれば差し支えない。

【0018】本発明においてテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を反応させる際に用いられる有機溶媒としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチルカプロラクタムに代表されるアミド類、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテルに代表されるエーテル類、ピリジン、γ-ピコリンに代表されるピリジン類、フェノール、m-クレゾール、o-クロロフェノールに代表されるフェノール類、ジメチルスルホキシド、ジフェニルスルホキシドに代表されるスルホキシド類、ジメチルスルホン、ジフェニルスルホンに代表されるスルホン類等が挙げられ、これらは単独でも混合して用いても構わない。

【0019】ポリアミド酸溶液を得る為の反応温度は、通常10~100℃、好ましくは30~80℃である。反応温度が低すぎると所望の重合度に到達するのに時間がかかり、実用的でない。また反応温度が高すぎるとイミド化が進行しすぎ、保存安定性の良好な溶液が得られない。

【0020】ポリアミド酸溶液を得る為の反応圧力は特に限定されず常圧で充分実施できる。反応時間は反応に用いられる溶媒、反応温度によつて異なるが、ポリアミド酸の生成が完了し、所望の重合度に到達するまで行う。通常は30分から10時間で充分である。

【0021】ポリアミド酸の合成に際しては、有機溶媒にジアミン化合物を溶解しておき、テトラカルボン酸二無水物を添加して行うのが一般的である(米国特許第4065345号等)。

【0022】本発明で使用する一般式(1)(化6)で示されるジアミン化合物(A)と一般式(2)(化7)で示されるジアミン化合物(B)との割合は、通常、前者が10~50モル%、好ましくは20~40モル%の範囲で使用する。ジアミン化合物(A)の割合が50モル%を越えると接着物の高温時の接着強度が低下し、さらにジアミン化合物(A)の割合が10モル%未満では、接着物の接着強度が低下し、本発明の効果が得られない。

【0023】本発明でポリアミド酸に配合して使用する一般式(4)(化9)で示されるビスマレイミド化合物としては、例えば、1, 3-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、ビス(4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル)メタン、1, 1-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタン、1, 2-ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]エタ

7

ン、2, 2-ビス〔4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル〕プロパン、2, 2-ビス〔4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ブタン、2, 2-ビス〔4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル〕-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ビス〔3-マレイミドフェノキシ〕ビフェニル、ビス〔4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル〕ケトン、ビス〔4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル〕スルフィド、ビス〔4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル〕エーテル等が挙げられ、これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。

【0024】これらのビスマレイミド化合物は、それぞれ対応するジアミン化合物と無水マレイン酸を例えば特開平4-99764号公報記載の方法等で縮合、脱水反応させて製造することができる。

【0025】ビスマレイミド化合物のポリアミド酸への混合割合は、ポリアミド酸100重量部に対して0.1重量部以上5重量部未満、好ましくは1重量部以上3重量部以下を使用できる。ビスマレイミド化合物の配合量が0.1重量部未満では、本発明の目的とする接着力の向上に効果はなく、また5重量部以上になるとかえって接着力が低下する傾向になり好ましくない。

【0026】ビスマレイミド化合物のポリアミド酸への混合方法としては、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物を有機溶剤中で重合させて得られたポリアミド酸溶液にビスマレイミド化合物を添加溶解するのが一般的であるが、重合の際、例えば、ジアミン化合物またはテトラカルボン酸無水物装入時に、あるいは、重合の途中に添加する事も可能である。

【0027】さらに、例えばポリアミド酸ワニスを水、アルコール等の貧溶剤と混合し、アミド酸粉体を析出、乾燥する方法で単離した後にビスマレイミド化合物と固体同士で混合する事も可能であるし、あらかじめビスマレイミド化合物を添加溶解したポリアミド酸溶液を作成して上記の貧溶剤と混合する方法、あるいは溶剤を蒸発させる方法等で粉体またはフィルムを得ることも出来る。

【0028】このようにして得られた本発明のビスマレイミド化合物を配合したポリアミド酸の接着剤としての使用に際しては、ポリアミド酸を加熱、脱水イミド化することにより使用に供される。例えば、ポリアミド酸の重合に用いた有機溶剤等の溶液として使用する場合には、貼合すべき被接着物に上記溶液を塗布し、ついで常圧あるいは減圧下で加熱、溶剤を除去後さらに高温で圧着する事で被接着物を強固に接着することができる。あるいは、ポリアミド酸溶液を加熱脱溶剤させてあらかじめフィルム状あるいは粉体にしたものを被接着物間に挿入、高温で圧着する事で被接着物を強固に接着することができる。

【0029】

8

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。

#### 合成例1

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えたガラス製反応器に4, 4'-ビス〔3-アミノフェノキシ〕ビフェニル92g (0.25モル)と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル150g (0.75モル)とN, N-ジメチルアセトアミド1832gを装入し、30℃に昇温し、ジアミンを溶解した。窒素雰囲気下においてピロメリット酸二無水物216g (0.99モル)を30℃の温度に保ちながら3時間かけて添加し、さらに60℃で3時間攪拌を続けた。その時の溶液粘度は15, 000センチポイズ(25℃、東京計器製E型粘度計にて測定、以下同じ)であった。

#### 【0030】実施例1

合成例1で得られた20重量%のポリアミド酸溶液500gに4, 4'-ビス〔3-マレイミドフェノキシ〕ビフェニル3.0g (ポリアミド酸100重量部に対して3.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて冷間圧延鋼の接着を行い、接着強度を測定した。接着は、まず貼合すべき鋼板それぞれの面の上に上記溶液を塗布し、減圧下150℃で1時間乾燥した後、両面を貼合わせ、340℃、50kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で5分間加熱することにより行い、JIS K6850の方法に準じて引張り剪断接着強度を、またJIS K6854の方法に準じてT形剥離接着強度を測定した。なお接着試験片は、JIS G3141 (SPCC-SD)の冷間圧延鋼の接着面をアセトンで脱脂して用いた。測定は23℃及び250℃で行い、その結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

#### 【0031】比較例1

合成例1で得られたポリアミド酸溶液をそのまま使用した以外は、実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び250℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

#### 【0032】比較例2

合成例1で得られた20重量%のポリアミド酸溶液500gに4, 4'-ビス〔3-マレイミドフェノキシ〕ビフェニル7.0g (ポリアミド酸100重量部に対して7.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び250℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

#### 【0033】合成例2

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えたガラス製反応器に4, 4'-ビス〔3-アミノフェノキシ〕ビフェニル29g (0.08モル)と4, 4'-ジ

アミノジフェニルエーテル184g(0.92モル)とN,N-ジメチルアセトアミド852gを装入し、30℃に昇温し、ジアミンを溶解した。窒素雰囲気下においてピロメリット酸二無水物216g(0.99モル)を30℃の温度に保ちながら3時間かけて添加し、さらに60℃で3時間攪拌を続けた。その時の溶液粘度は23,000センチポイズであった。

#### 【0034】比較例3

合成例2で得られた20重量%のポリアミド酸溶液500gに4,4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル3.0g(ポリアミド酸100重量部に対して3.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び250℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

#### 【0035】合成例3

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えたガラス製反応器に4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル203g(0.55モル)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル90g(0.45モル)とN,N-ジメチルアセトアミド1172gを装入し、30℃に昇温し、ジアミンを溶解した。窒素雰囲気下においてピロメリット酸二無水物216g(0.99モル)を30℃の温度に保ちながら3時間かけて添加し、さらに60℃で3時間攪拌を続けた。その時の溶液粘度は11,000センチポイズであった。

#### 【0036】比較例4

合成例3で得られた20重量%のポリアミド酸溶液500gに4,4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル3.0g(ポリアミド酸100重量部に対して\*

\*3.0重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液を用いて実施例1とまったく同様に接着を行い、接着物の23℃及び250℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

#### 【0037】合成例4

還流冷却管、窒素導入管、温度計および攪拌機を備えたガラス製反応器に4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル147g(0.40モル)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル120g(0.60モル)とN-メチルピロリドン1932gを装入し、40℃に昇温し、ジアミンを溶解した。窒素雰囲気下においてピロメリット酸二無水物216g(0.99モル)を40℃の温度に保ちながら3時間かけて添加し、さらに60℃で2時間攪拌を続けた。その時の溶液粘度は43,000センチポイズであった。

#### 【0038】実施例2

合成例4で得られた20重量%のポリアミド酸溶液500gに4,4'-ビス(3-マレイミドフェノキシ)ビフェニル1.5g(ポリアミド酸100重量部に対して1.5重量部)を添加し、室温で4時間攪拌を続け、溶解させた。このようにして得られた溶液をガラス板上に流延し、減圧下160℃で2時間乾燥して厚さ30μmのフィルムを得た。このフィルムを実施例1で使用した冷間圧延鋼板間に挿入し、340℃、50kg/cm<sup>2</sup>の圧力下で5分間加熱して圧着させた。実施例1と同様の方法で接着物の23℃及び250℃での引張り剪断接着強度、T形剥離接着強度を測定した結果をあわせて第1表(表1)に記載した。

#### 【0039】

#### 【表1】

第1表

測定温度(℃)	引張り剪断接着強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		T形剥離接着強度 (kgf/25mm)	
	23	250	23	250
実施例1	290	220	30	25
比較例1	260	170	8	4
比較例2	270	200	18	15
比較例3	220	150	15	10
比較例4	280	90	27	8
実施例2	280	230	28	22

#### 【0040】

【発明の効果】第1表(表1)に示す結果より明らかな

ように、本発明のビスマレイミド化合物を配合したポリアミド酸は、高温での接着物の引張り剪断接着強度のみ

(7)

特開平6-145638

11

12

ならず、T形剥離接着強度においても高い接着力を得る事が出来、新規な耐熱性接着剤として有用である。